

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-354730

(43)Date of publication of application : 25.12.2001

(51)Int.Cl.

C08F220/00  
 C08F 2/48  
 C08F290/06  
 G03F 7/027  
 G03F 7/40

(21)Application number : 2000-181288

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.2000

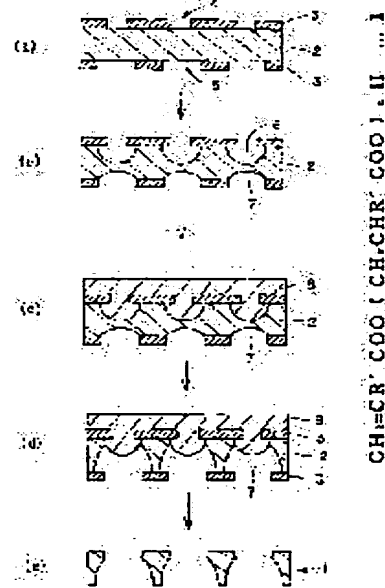
(72)Inventor : TATEZAWA MASAHIRO

**(54) ULTRAVIOLET-CURING RESIN COMPOSITION AND METHOD OF MANUFACTURING SHADOW MASK USING IT**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ultraviolet-curing resin composition made of a polymerizable compound having an ester bond hardly to hydrolyze even in an acidic high-temperature water solution, and a manufacturing method of a shadow mask in which an etching can efficiently perform to produce the shadow mask with high quality.

**SOLUTION:** An ultraviolet-curing resin composition contains at least a light-polymerizable compound represented by chemical formula 1, a polyfunctional monomer and a polymerization initiator. In the chemical formula 1, n is 0 to 3 and R' and R'' are each H or a methyl group. A manufacturing method of shadow mask 1 forms a back coat film 8 using the ultraviolet-curing resin composition. At that time, deposition of foreign matter is not seen on an etched part even after performing a secondary etching at 70-100° C in an acidic high-temperature water solution.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-354730

(P2001-354730A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 220/00		C 0 8 F 220/00	2 H 0 2 5
2/48		2/48	2 H 0 9 6
290/06		290/06	4 J 0 1 1
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2 4 J 0 2 7
7/40	5 2 1	7/40	5 2 1 4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-181288(P2000-181288)

(22) 出願日 平成12年6月16日 (2000. 6. 16)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 立沢 雅博

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100083839

弁理士 石川 泰男

最終頁に続く

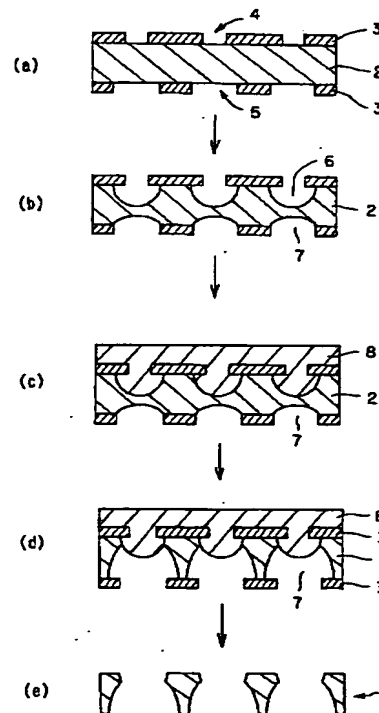
(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型樹脂組成物およびそれを用いたシャドウマスクの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸性高温水溶液中でも、エステル結合が加水分解し難い重合性化合物を含有する紫外線硬化型樹脂組成物、および効率的にエッチングでき且つ高品質のシャドウマスクを製造できるシャドウマスクの製造方法を提供する。

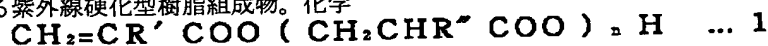
【解決手段】 下記の化学式1で表される光重合性化合物と、多官能モノマーと、重合開始剤とを少なくとも含有する紫外線硬化型樹脂組成物によって、上記課題を解決する。この化学式1において、nは0～3、R'、R''はHまたはメチル基である。また、本発明のシャドウマスク1の製造方法は、この紫外線硬化型樹脂組成物を用いてバックコート膜8を形成することにより、上記課題を解決する。このとき、70～100℃の酸性高温溶液で二次エッチングを行って後においても、被エッチング部に異物の析出がみられない。

【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の化学式 1 で表される光重合性化合物と、多官能モノマーと、重合開始剤とを少なくとも含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。化学



【請求項 2】 前記紫外線硬化型樹脂組成物の粘度が、24℃において100～600センチポアズ(cP)であり、40℃において10～200センチポアズ(cP)であることを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項 3】 前記光重合性化合物中のエステル結合が加水分解されてなるモノマーは、アクリル酸またはメタクリル酸からなる液体モノマーであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項 4】 金属薄板両面への感光性樹脂塗膜の形成工程、当該感光性樹脂塗膜の露光部の写真焼き付け工程、当該感光性樹脂塗膜の非感光部の除去工程、一次エ



【請求項 5】 前記紫外線硬化型樹脂組成物の粘度が、24℃において100～600センチポアズ(cP)であり、40℃において10～200センチポアズ(cP)であることを特徴とする請求項 4 に記載のシャドウマスクの製造方法。

【請求項 6】 エッチング工程が、70～100℃の温度の酸性エッチング水溶液でなされることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載のシャドウマスクの製造方法。

【請求項 7】 前記紫外線硬化型樹脂組成物の塗布工程において、当該紫外線硬化型樹脂組成物を硬化膜厚で1～60μmとなるように塗布することを特徴とする請求項 4 乃至請求項 6 に記載のシャドウマスクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線硬化型樹脂組成物およびそれを用いたシャドウマスクの製造方法に関し、更に詳しくは、酸性高温エッチング液中において、エステル結合が加水分解し難い光重合性化合物を有する紫外線硬化型樹脂組成物であって、シャドウマスクのバックコート膜、リードフレームその他材料のエッチングパターン形成に使用される硬化膜のように、金属板を腐食してエッチングパターンを形成するために好適に使用することができる組成物、およびそれを用いたシャドウマスクの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】シャドウマスクは、カラーテレビ用ブラウン管内の電子銃から放射された電子を、決められた発光体に衝突させる機能を有するものであり、そのシャドウマスクの種類に応じ、エッチングにより微小な孔、スロットまたはスリット（以下、これらを便宜上「孔」と

式 1 において、n は 0～3、R'、R'' は H またはメチル基である。

## 【化 1】

ッチング工程、一次エッチングした金属薄板の片面にバックコート膜を形成するバックコート工程、二次エッチング工程、および前記感光性樹脂塗膜と前記バックコート膜とをアルカリ処理によって除去する工程、を順次経るシャドウマスクの製造方法において、前記バックコート工程が、下記の化学式 1 で表される光重合性化合物と、多官能モノマーと、重合開始剤とを少なくとも含有する紫外線硬化型樹脂組成物の塗布工程を含むことを特徴とするシャドウマスクの製造方法。化学式 1 において、n は 0～3、R'、R'' は H またはメチル基である。

## 【化 2】

いう。)が多数設けられた金属薄板である。この微小な孔の形成は、金属薄板の表裏両面の対応する位置に、大きさの異なる半球状、角状、スロット状またはスリット状の多数の微小凹部をそれぞれ設け、対応する凹部の底部同士を連通させることにより行われる。

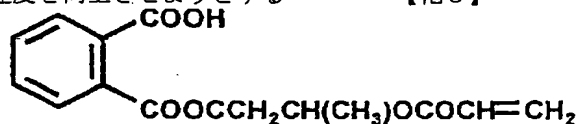
【0003】シャドウマスクの製造工程としては、先ず、鉄合金等からなる金属薄板の表裏両面に感光性樹脂塗膜を塗布・形成し（感光性樹脂塗膜の形成工程）、その後所定の露光パターンを有するネガフィルムを金属薄板に密着させ、露光して感光性樹脂塗膜の露光部を硬化させ（写真焼付工程）、現像処理により感光性樹脂塗膜の非感光部を除去する（非感光部の除去工程）。次いで、塩化第二鉄水溶液等のエッチング液により一次エッチングを行い、片面または表裏両面から互いに貫通しない微小凹部を形成（一次エッチング工程）した後、片面のみにバックコート膜用の紫外線硬化型樹脂組成物を塗布して金属薄板片面上の微小凹部を埋め、加熱および/または紫外線を照射することにより上記紫外線硬化型樹脂組成物を硬化させてバックコート膜を形成する（バックコート工程）。このようにして片面を保護した後、再びエッチング液により他面上の微小凹部を対象とする二次エッチングを行い、一次エッチングで形成された片面上の微小凹部と他面上の微小凹部とをその底部において連通させてから（二次エッチング工程）、上述した感光性樹脂塗膜とバックコート膜とをアルカリ水溶液で溶解することにより除去し（溶解除去工程）、シャドウマスクが製造される。

【0004】シャドウマスクの製造方法において、従来のバックコート膜用の紫外線硬化型樹脂組成物（以下「硬化型樹脂組成物」という。）は、エッチングによって微小な孔を均一に開けるための重要な役割を担うもの

であり、一般的に、一個の酸基と一個のアクリロイル基またはメタクリロイル基とを有する光重合性化合物と、多官能モノマーと、重合開始剤とを有している。この硬化型樹脂組成物には、均一な大きさの孔を開けることができる品質向上に関する性質や、効率的な生産を可能にさせる製造の効率化に関する性質が要求される。品質向上に関するものとしては、第一次エッチングで形成された微小凹部の隅々まで充填できること、アルカリ水溶液で残さず溶解できること等がある。また、製造の効率化に関するものとしては、アルカリ水溶液に溶解し易いこと、金属薄板上にロール法、スプレー法その他の方式により塗布し易いこと、紫外線や熱風乾燥等により安全且つ容易に硬化させ易いこと等がある。硬化型樹脂組成物に関する検討は、従来より盛んに行われており、例えば、特開平10-306124号公報、特開平10-307390号公報、特開平5-100423、特開平3-272538号公報、特公昭62-15082号公報等がある。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上述した従来の硬化型樹脂組成物を用いてバックコート膜を形成した後の二次エッチング工程において、エッチング液の温度を約70℃以上に上げてエッチング速度を向上させようとする



【0008】 本発明は、こうした研究結果を基にして、上記問題を解決すべくなされたものであって、酸性高温エッチング溶液中でもエステル結合が加水分解し難い光重合性化合物を含有し、高品質のシャドウマスクやリードフレームのように、金属板を腐食してエッチングパターンを形成するものに使用される硬化膜として好適に用いられる紫外線硬化型樹脂組成物を提供すると共に、それを用いたシャドウマスクの製造方法を提供する。



【0011】 この発明によれば、上記化学式1で表される光重合性化合物は、少なくとも100℃以下の酸性高温水溶液中でもエステル結合が加水分解し難い性質を有するので、この光重合性化合物を含有した紫外線硬化型樹脂組成物からなる硬化膜がそうした酸性高温水溶液中に曝されても、その硬化膜を構成する光重合性化合物成分中のエステル結合は加水分解し難い。たとえ、光重合性化合物成分の一部のエステル結合が僅かに加水分解し、モノマーとして溶出したとしても、溶出したモノマーは、アクリル酸またはメタクリル酸からなる液体モノマーであるので、その後の環境温度の低下によっても異物として析出することはない。

【0012】 さらに、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、低粘度成分である上記付加型の光重合性化合物を主

と、被エッチング部である微小凹部に異物が付着しているのが観察される。このような異物は、付着部分のエッチングを妨げるので、シャドウマスクに孔ムラを生じさせるという問題がある。そのため、異物の付着を起こすことなくエッチングできる上限温度は通常70℃程度であり、エッチング温度を上昇させて二次エッチング工程の効率化を図りつつ、高品質のシャドウマスクを製造することは困難であった。

【0006】 こうした問題を解決すべく研究した結果、異物の成分がバックコート膜の成分と一致することから、エッチング温度の上昇によって、バックコート膜から異物の成分が溶出して被エッチング部に付着し、その後の環境温度の低下により、その成分が析出して異物となったものと推察された。この点についてさらに研究した結果、下記化学式2に表すような一般的な光重合性化合物である単官能モノマーがバックコート膜中に含有されていると、その単官能モノマーは、およそ70～90℃程度の酸性水溶液中でエステル結合の加水分解を起こしてフタル酸を生成し、そのフタル酸が被エッチング部に付着し、その後の環境温度の低下によりフタル酸が異物として析出することが明らかになった。

#### 【0007】

#### 【化3】

… 2

#### 【0009】

【課題が解決するための手段】 請求項1の紫外線硬化型樹脂組成物は、下記の化学式1で表される光重合性化合物と、多官能モノマーと、重合開始剤とを少なくとも含有することに特徴を有する。下記の化学式1において、nは0～3、R'、R''はHまたはメチル基である。

#### 【0010】

#### 【化4】

要な硬化性成分として採用するので、組成物全体の粘度を極めて容易に低くすることができ、無溶剤型の樹脂組成物とすることができる。そのため、そうした樹脂組成物を、被塗布材料の隅々にまで十分に充填することができる。また、その末端に酸基を有するので、硬化後の膜は、アルカリ溶解性にも優れている。また、この紫外線硬化型樹脂組成物は、多官能モノマーを含有しているので、その官能基が光重合反応することによって、光重合性化合物と共に三次元網目構造を形成し、高強度の硬化膜を形成することができる。

【0013】 請求項2の発明は、請求項1に記載の紫外線硬化型樹脂組成物において、前記紫外線硬化型樹脂組成物の粘度が、24℃において100～600センチポアズ(cP)であり、40℃において10～200セン

チポアズ (c P) であることに特徴を有する。

【0014】こうした範囲の粘度を有する本発明の樹脂組成物は、容易に無溶剤型のものとしてできると共に、被塗布材料の隅々にまで十分に充填することができる。

【0015】請求項3の発明は、請求項1または請求項2に記載の紫外線硬化型樹脂組成物において、前記光重合性化合物中のエステル結合が加水分解されてなるモノマーは、アクリル酸またはメタクリル酸からなる液体モノマーであることに特徴を有する。

【0016】この発明によれば、光重合性化合物中のエステル結合が加水分解されてなるモノマーは、アクリル酸またはメタクリル酸からなる液体モノマーであるので、その後の環境温度の低下によっても、依然として液体モノマーのままであり、異物として析出することはない。



【0019】この発明によれば、上記化学式1で表される光重合性化合物は、少なくとも100℃以下の酸性高温水溶液中でエステル結合が加水分解し難い性質を有するので、この光重合性化合物を含有した紫外線硬化型樹脂組成物からなるバックコート膜が二次エッチング工程で酸性高温のエッチング溶液中に曝されても、そのバックコート膜を構成する光重合化合物成分中のエステル結合は加水分解し難い。たとえ、光重合性化合物成分の一部のエステル結合が僅かに加水分解し、モノマーとして溶出したとしても、溶出したモノマーは、アクリル酸またはメタクリル酸からなる液体モノマーであるので、その後の環境温度の低下によっても異物として析出することはない。

【0020】こうした紫外線硬化型樹脂組成物をバックコート工程で使用するにより、二次エッチング工程において、エッチング液の温度を上げてエッチング速度を高くすることができるので、エッチング処理とシャドウマスクの製造を効率的に行うことができる。さらに、この紫外線硬化型樹脂組成物は、上記の付加型の光重合性化合物を主要な硬化性成分として採用するので粘度が低く、無溶剤型の樹脂組成物とすることができると共に、一次エッチングした金属薄板の片面の隅々にまで十分に充填することができる。また、その末端に酸基を有するので、硬化後のバックコート膜を、アルカリ処理によって容易に除去することができる。また、この紫外線硬化型樹脂組成物は、多官能モノマーを含有しているので、その官能基が光重合することによって光重合性化合物と共に三次元網目構造を形成し、高強度のバックコート膜を形成することができる。

【0021】請求項5の発明は、請求項4に記載のシャドウマスクの製造方法において、前記紫外線硬化型樹脂組成物の粘度が、24℃において100～600センチポアズ (c P) であり、40℃において10～200セ

【0017】請求項4のシャドウマスクの製造方法は、金属薄板両面への感光性樹脂塗膜の形成工程、当該感光性樹脂塗膜の露光部の写真焼き付け工程、当該感光性樹脂塗膜の非感光部の除去工程、一次エッチング工程、一次エッチングした金属薄板の片面にバックコート膜を形成するバックコート工程、二次エッチング工程、および前記感光性樹脂塗膜と前記バックコート膜とをアルカリ処理によって除去する工程、を順次経るシャドウマスクの製造方法において、前記バックコート工程が、下記の化学式1で表される光重合性化合物と、多官能モノマーと、重合開始剤とを少なくとも含有する紫外線硬化型樹脂組成物の塗布工程を含むことに特徴を有する。下記の化学式1において、nは0～3、R'、R''はHまたはメチル基である。

【0018】

【化5】

ンチポアズ (c P) であることに特徴を有する。

【0022】こうした範囲の粘度を有する本発明の樹脂組成物は、容易に無溶剤型のものとしてできると共に、被塗布材料の隅々にまで十分に充填することができる。

【0023】請求項6の発明は、請求項4または請求項5に記載のシャドウマスクの製造方法において、前記エッチング工程が、70～100℃の温度の酸性エッチング水溶液でなされることに特徴を有する。

【0024】この発明によれば、70～100℃の温度の酸性エッチング水溶液でエッチングを行っても、バックコート膜中の光重合性化合物成分は、その成分中のエステル結合が加水分解することによって溶出し難く、被エッチング部に異物の析出が起らない。そのため、エッチング速度を上げて、エッチング処理とシャドウマスクの製造をより効率的に行うことができる。

【0025】請求項7の発明は、請求項4乃至請求項6に記載のシャドウマスクの製造方法において、前記紫外線硬化型樹脂組成物の塗布工程で、当該紫外線硬化型樹脂組成物を硬化膜厚で1～60μmとなるように塗布することに特徴を有する。

【0026】この発明によれば、紫外線硬化型樹脂組成物を硬化膜厚で1～60μmとなるように薄く塗布するので、薄いバックコート膜が形成される。こうしたバックコート膜は、その後の溶解除去工程で、短時間で効率的に溶解除去される。また、形成されたバックコート膜は、多官能モノマーの作用によって三次元網目構造の強化膜となっているので、膜を薄くすることができて低コスト化が可能になると共に、薄い膜にした場合であっても搬送等の作業によっても剥離や亀裂等が発生することがなく、その後の二次エッチング工程を安定して行うことができ、品質の安定したシャドウマスクを製造することができる。



## 【0027】

【発明の実施の形態】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物およびそれを用いたシャドウマスクの製造方法について説明する。なお、特に断りのない限り、以下において「%」は質量%を意味し、「部」は質量部を意味する。

【0028】まず、紫外線硬化型樹脂組成物の構成成分について説明する。

【0029】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物（以下「硬化型樹脂組成物」という。）は、主に、シャドウマスクの製造工程中のバックコート膜の形成工程で使用される組成物であって、上記の化学式1で表される光重合性化合物と、多官能モノマーと、重合開始剤とを少なくとも含有するものである。

【0030】本発明は、その硬化型樹脂組成物を構成する成分が、少なくとも100℃以下の酸性高温水溶液中でエステル結合が加水分解し難い性質を有すること、および/または、100℃以下の酸性高温水溶液中でエステル結合が加水分解した場合であっても加水分解後の成分が異物として析出し難い性質を有するものであること、を特徴とするものである。そして、この硬化型樹脂組成物からなる硬化膜がそうした酸性高温水溶液中に曝されても、その硬化膜を構成する成分に起因した異物が析出しないことに特徴を有する。

## 【0031】（1）光重合性化合物

光重合性化合物は、上記の化学式1で表されるオリゴマーであって、アクリロイル基またはメタクリロイル基（以下、これらを総称するときは「（メタ）アクリロイル基」という。）と、酸基とを少なくとも有している。そして、その化学式1において、 $n$ は0～3、 $R'$ 、 $R''$ はHまたはメチル基である。こうした光重合性化合物は、硬化型樹脂組成物の主要な必須成分であり、紫外線の照射によって起こるラジカル反応によって重合し、硬化膜（シャドウマスクの製造プロセスのバックコート工程で 사용되는場合には、バックコート膜）を形成する硬化性成分である。

【0032】（メタ）アクリロイル基は、ラジカル重合反応を担う反応基であり、この反応基によるラジカル重合反応は、後述する重合開始剤によって誘起される。また、酸基は、形成された硬化膜を容易にアルカリ溶解させる作用を有するものであり、通常はカルボキシル基であるが、カルボキシル基から誘導される置換基等であってもよい。

【0033】光重合性化合物の合成は、後述の化学反応式に示すように、アクリル酸モノマーおよび/またはメタクリル酸モノマーを、酸触媒の下で付加反応させるこ

とによって行われる。この付加反応によって、アクリル酸モノマーおよび/またはメタクリル酸モノマーは、化学式1の $n$ が0～3、好ましくは $n$ が1～2の範囲からなるオリゴマーとなる。このオリゴマーは、ダイマー成分（ $n=1$ ）とトリマー成分（ $n=2$ ）が大部分（具体的には、全体の60%程度）を占めるものであり、モノマー成分（ $n=0$ ）やテトラマー成分（ $n=3$ ）は通常少ない。

【0034】アクリル酸モノマーを原料モノマーとして付加反応させる場合には、アクリル酸のダイマー、トリマー、テトラマー等のオリゴマーが得られ、メタクリル酸モノマーを原料モノマーとして付加反応させる場合には、メタクリル酸のダイマー、トリマー、テトラマー等のオリゴマーが得られる。また、アクリル酸モノマーとメタクリル酸モノマーの混合物を原料モノマーとして付加反応させる場合には、アクリル酸オリゴマー、メタクリル酸オリゴマー、または化学式1の $R'$ 、 $R''$ がHまたはメチル基となったオリゴマーが得られる。

【0035】こうして生成された化学式1に表される光重合性化合物は、少なくとも100℃以下の酸性高温水溶液中でその化合物中のエステル結合が加水分解し難い性質を有しているため、通常の水溶液の使用温度範囲内（約100℃以下）では、その化合物中のエステル結合が加水分解し難い。

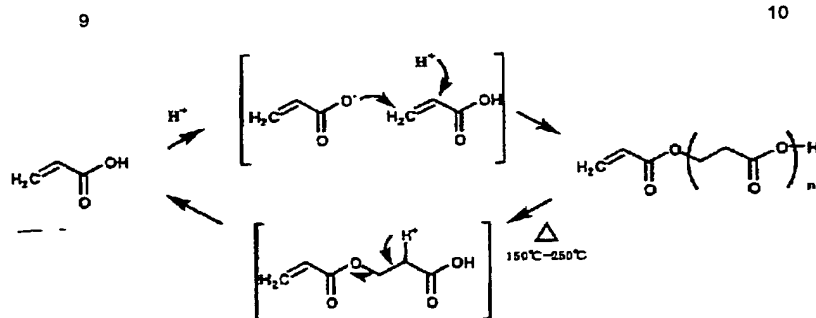
【0036】このとき、その光重合性化合物成分中のエステル結合が加水分解して元の原料モノマーまたは元の原料モノマー由来物質に戻ることがたとえあったとしても、加水分解後の原料モノマー（付加反応しないまま存在する原料モノマーも含む。）または原料モノマー由来物質は、アクリル酸および/またはメタクリル酸からなる液体モノマーであるので、その後の環境温度の低下によっても異物として析出することはない。また、水分子を含有し且つ100℃を超える任意の加水分解温度の環境下で、上記の加水分解が起こったとしても、上記同様に異物として析出することはない。

【0037】さらに、このとき、その環境が酸触媒を含有する雰囲気であれば、下記の化学反応式に示すように、アクリル酸および/またはメタクリル酸からなるモノマーは、酸触媒下でオリゴマーを生成する方向に反応が進むこととなる。

【0038】下記の化学反応式は、こうした付加反応と加水分解反応を示す反応式である。

## 【0039】

## 【化6】



【0040】光重合性化合物は、 $n=0\sim3$ のオリゴマーであるので、粘度が低い液状の成分となる。そのため、この光重合性化合物を主要な硬化性成分として含有する硬化型樹脂組成物は、無溶剤型の低粘度のものに容易に調製することができ、被塗布材料の隅々にまで十分に充填することができる。そうした樹脂組成物の粘度範囲としては、 $24^{\circ}\text{C}$ において $100\sim600$ センチポアズ ( $\text{cP}=\text{cPs}$ 、 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ に同じ。)または $40^{\circ}\text{C}$ において $10\sim200$ センチポアズ ( $\text{cP}$ )、であることが好ましい。本発明の硬化型樹脂組成物は、上記の光重合性化合物がその化学構造に基づいた低い粘度を有しているため、後述する多官能モノマーや重合開始剤を添加することによっても、容易に上記範囲の低い粘度とすることができる。こうした範囲の粘度を有する本発明の硬化型樹脂組成物は、容易に無溶剤型のもので行うことができると共に、被塗布材料の隅々にまで十分に充填することができる。粘度が $24^{\circ}\text{C}$ で $100$ センチポアズ ( $\text{cP}$ ) 未満または $40^{\circ}\text{C}$ で $10$ センチポアズ ( $\text{cP}$ ) 未満では、塗れ性が低下して、いわゆるハジキが生じることがある。一方、粘度が $24^{\circ}\text{C}$ で $600$ センチポアズ ( $\text{cP}$ ) を超え、または $40^{\circ}\text{C}$ で $200$ センチポアズ ( $\text{cP}$ ) を超えると、泡が混入し易く、目詰り不良を生じることがある。

【0041】なお、粘度を $24^{\circ}\text{C}$ で測定した値で規定したのは、その温度が硬化型樹脂組成物を塗布等する通常的环境温度(室温)であるからであり、 $40^{\circ}\text{C}$ で測定した値でも規定したのは、その温度が硬化型樹脂組成物を塗布等し易くするために加温する一般的な温度であるからである。したがって、上記の温度で当該粘度の範囲内にあるものは、本発明の硬化型樹脂組成物の技術的範囲に含まれる。なお、さらに好ましい硬化型樹脂組成物は、 $24^{\circ}\text{C}$ において $100\sim600$ センチポアズ ( $\text{cP}$ ) かつ $40^{\circ}\text{C}$ において $10\sim200$ センチポアズ ( $\text{cP}$ )、である。

【0042】粘度測定は、JIS K7117の粘度試験方法に規定されたSB型粘度計またはそれに準拠した粘度計で測定した値で評価した。そのときに使用したスピンドルの番号はSB1号であり、スピンドル回転数は $12\text{min}^{-1}$ である。

【0043】光重合性化合物を有する硬化型樹脂組成物は、シャドウマスク、リードフレーム等のような、金属板を腐食してエッチングパターンを形成するものに使用

される硬化膜用の樹脂組成物として好ましく使用することができる。特に、シャドウマスクのバックコート膜用の硬化型樹脂組成物として用いると、形成されたバックコート膜は、二次エッチング工程で酸性高温のエッチング水溶液中に曝されても、光重合性化合物成分中のエステル結合が加水分解し難く、従来のような異物析出の原因となることはない。また、硬化型樹脂組成物が低粘度組成物であることから、シャドウマスクの製造プロセス中の金属薄板の微小孔部の隅々まで十分にその組成物を充填できる。さらに、工業上極めて重要な点として、この光重合性化合物は、安価であり、コストメリットに優れているという利点がある。

#### 【0044】(2) 多官能モノマー

多官能モノマーは、(メタ)アクリロイル基を2個以上有するモノマーであり、上述の光重合性化合物と共に硬化膜を構成し、塗膜構造を3次元網目構造にして強固な膜とすること、および、酸性高温エッチングにおける耐エッチング性を付与することを目的に配合される成分である。

【0045】なお、本発明において、この多官能モノマーは、上述の光重合性化合物と同様に、少なくとも $100^{\circ}\text{C}$ 以下の酸性高温水溶液中でエステル結合が加水分解し難い性質を有すること、および/または、 $100^{\circ}\text{C}$ 以下の酸性高温水溶液中でエステル結合が加水分解した場合であっても加水分解後の成分が異物として析出し難い性質を有するものであること、を満たし、その制限の下で選択され、使用される。

【0046】多官能モノマーとしては、例えば、イソシアヌル酸のアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレートまたはトリ(メタ)アクリレート(東亜合成株式会社製のアロニックスM-215、M-315)等を挙げることができる。好ましくは、イソシアヌル酸のアルキレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレートであり、上述の光重合性化合物100部に対して10～50部配合することが好ましい。このとき、10部未満では、膜強度が低下することがあり、50部を超えると、剥膜性が低下することがある。

【0047】さらに、他の多官能モノマーとしては、ポリオールポリ(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレートおよびエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0048】①ポリオールポリ(メタ)アクリレート

は、多価アルコールと（メタ）アクリル酸との反応物である。具体的な化合物としては、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート及びヒドロキシピバリン酸とネオペンチルグリコールのエステル化ジオールのジ（メタ）アクリレート等のジオールのジ（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート及びポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエテルグリコールの（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ又はペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ又はテトラ（メタ）アクリレート、及びジペンタエリスリトールペンタ又はヘキサ（メタ）アクリレート等のポリオールのポリ（メタ）アクリレートを挙げることができる。又、多価アルコールにエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させた化合物と（メタ）アクリル酸との反応物を挙げることができる。具体的な化合物としては、ヘキサジオールのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのアルキレンオキサイド付加物のトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート等が使用できる。

【0049】②ポリエステルポリ（メタ）アクリレートは、ポリエステル型の多価アルコールと（メタ）アクリル酸との反応物である。ポリエステル型の多価アルコールとしては、例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びトリメリット酸等の多塩基酸、並びにその無水物と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン及びペンタエリスリトール等を反応させたポリエステルアルコールが挙げ

られる。

【0050】③エポキシ（メタ）アクリレートは、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物のエポキシ基と（メタ）アクリル酸とを反応させて得られる化合物である。例えば、ビスフェノールAのジエポキシ、フェノールノボラックの多価エポキシ、クレゾールノボラックの多価エポキシ等の化合物が挙げられる。

【0051】④ポリ（メタ）アクリレートとしては、上述したもの以外にも、リン酸等の酸に末端水酸基を有する（メタ）アクリレートを反応させて得られるリン酸ポリ（メタ）アクリレート等も挙げられる。その配合量は、光重合性化合物100部に対して20～30部である。

### 【0052】（3）重合開始剤

重合開始剤は、上述の光重合性化合物の有する（メタ）アクリロイル基に作用して、ラジカル重合反応を誘起する。こうした重合開始剤は、紫外線のエネルギーを効率よく吸収して励起状態となり、（イ）開裂してラジカルを発生させたり、（ロ）水素引き抜き反応を起こすことによってラジカルを発生させたり、（ハ）硬化型樹脂組成物中の（メタ）アクリロイル基との間で起こる電子移動反応によってラジカルを発生させたりして、上述の光重合性化合物の有する（メタ）アクリロイル基に基づいたラジカル重合反応を誘起する。ラジカル重合反応後の重合開始剤は、上述の光重合性化合物や多官能モノマー等と共に硬化膜の一部を構成する。

【0053】重合開始剤は、一般的な重合開始剤を使用することができるが、上述のように硬化膜の一部を構成することから、本発明においては、上述の光重合性化合物と同様に、少なくとも100℃以下の酸性高温水溶液中でその化合物成分中のエステル結合が加水分解し難い性質を有すること、および／または、100℃以下の酸性高温水溶液中でその化合物成分中のエステル結合が加水分解した場合であっても加水分解後の成分が異物として析出し難い性質を有するものであること、を満たし、その制限の下で選択され、使用される。さらに、そうした重合開始剤は、配合後の硬化型樹脂組成物の熱安定性や貯蔵安定性を考慮して選定されることが望ましい。

【0054】このような重合開始剤としては、下記に示すようなアセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、アシルフォスフィンオキサイド系の各種のものを使用でき、それらの一種または二種以上を任意の割合で混合することができる。例えば、①アセトフェノン系としては、2-メチルー（4-（メチルチオ）フェニル）-2-モルフォリノー1-プロパノン（チバガイギー製イルガキュア907）、ベンジルジメチルケタール（チバガイギー製イルガキュア651）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社製イルガキュア184）、ジエトキシアセトフェノン（ファーストケミカル

製ファーストキュア-DEAP)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(チバガイギー製ダロキュア-1173)、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン(チバガイギー製イルガキュア-2959)及び2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン(チバガイギー製イルガキュア-369)等が挙げられる。②ベンゾインエーテル系としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル及びベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。③ベンゾフェノン系としては、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド及び2,4,6-トリメチルベンゾフェノン等が挙げられる。④チオキサントン系としては、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン及び1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等が挙げられる。⑤アシルフォスフィンオキサイド系としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド及びビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。⑥その他にも、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及びカンファークイノン等、ベンジルジメチルケタール等のケタール類などのモノマーを例示できる。

【0055】重合開始剤の配合割合は、光重合性化合物100部に対して、5~10部である。5部未満では重合の開始を促進する効果が不十分になり、10部を超えると硬化性成分が相対的に減少するので硬化膜特性が低下することがある。

#### 【0056】(4)他の配合材料

本発明の硬化型樹脂組成物は、上述した本発明の目的・効果を顕著に阻害しない範囲内であることを条件に、下記の単官能アクリルモノマー、一酸基単官能モノマー、増感剤、レベリング剤、連鎖移動剤、溶媒、その他の配合材料を必要に応じて適量含有し、または、含有させることができる。こうした各種の成分は、硬化型樹脂組成物からなる硬化膜中の成分が、少なくとも100℃以下の酸性高温水溶液中でその成分中のエステル結合が加水分解し難い性質を有すること、および/または、100℃以下の酸性高温水溶液中でその成分中のエステル結合が加水分解した場合であっても加水分解後の成分が異物として析出し難い性質を有するものであること、を満たし、その制限の下で選択され、使用される。

#### 【0057】①単官能アクリルモノマー

単官能アクリルモノマーは、分子中に(メタ)アクリロイル基を1個有する(メタ)アクリレートであり、硬化型樹脂組成物の粘度および硬化膜のアルカリ溶解・剥離

性を調整する目的で任意に配合することができる。

【0058】単官能アクリルモノマーとしては、従来より知られている種々のものを使用できる。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートおよび2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミドおよびジメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド；ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールモノアルキル(炭素数が1~9)エーテルのモノ(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートおよびポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；フェノールのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物のモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノールのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物のモノ(メタ)アクリレートおよびp-クミルフェノールのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物のモノ(メタ)アクリレート等のフェノールアルキレンオキサイド付加物のモノ(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリロイルモルフォリン；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート；N-ビニルピロリドン；イソボルニル(メタ)アクリレート等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を配合して使用することができる。

【0059】②一酸基単官能モノマーは、その酸基によって硬化膜のアルカリ溶解性・剥離性を向上させたり、膜の強度の向上や柔軟性を調整する目的で任意に配合される成分であり、一分子中に一個の酸基と一個の(メタ)アクリロイル基とを持つ従来タイプの紫外線硬化型の光重合性化合物である。この一酸基単官能モノマーは、下記のように、その成分中のエステル結合が加水分解して析出物となるフタル酸成分を含むものである。一酸基単官能モノマーを添加することによって得られる効果と、フタル酸に起因した析出物による影響とを考慮して、その配合量が設定される。

【0060】一酸基単官能モノマーとしては、分子中に一個のヒドロキシル基および一個の(メタ)アクリロイル基を有する単量体と二塩基酸無水物とのモノエステル化合物を用いることができる。例えば、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノフタレート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルモノフタレート、(メタ)アクリロイルオキシブチルモノフタレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノテトラヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルモノテトラヒドロフタレー

ト、(メタ)アクリロイルオキシブチルモノテトラヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノヘキサヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルモノヘキサヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルオキシブチルモノヘキサヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノサクシネート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルモノサクシネート、

(メタ)アクリロイルオキシブチルサクシネート、(メタ)アクリロイルオキシエチルマレート等を挙げることができ、上記化合物の一種または二種以上を任意の割合で混合して使用することができる。

【0061】③増感剤は、通常、重合開始剤と同時に配合されるものであり、好ましい増感剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4, 4-ジメチルアミノベンゾフェノン及び4, 4-ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。

【0062】④レベリング剤は、硬化型樹脂組成物の微小凹部への充填性、硬化膜の表面平滑性、組成物の消泡性および表面張力を調整する成分である。一般的な消泡剤、表面平滑剤、湿潤分散剤等を用いることにより、十分に目的を達成できる。レベリング剤としては、一般の界面活性剤が使用でき、例えば、フロラードFC-430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製)およびメガファックF-179(大日本インキ化学工業(株)製)等のノニオン系のフッ素化アルキルエステルや、NUCシリコーンL7002(日本ユニカー(株)製)およびFZ-2165(日本ユニカー(株)製)等のシリコーン系化合物を挙げることができる。

【0063】⑤連鎖移動剤は、硬化膜にアルカリ溶解・剥離性およびパターン形成性を付与する目的で配合される成分である。連鎖移動剤としては、従来より知られている種々の化合物を使用できるが、モノチオール化合物が好ましい。モノチオール化合物としては、オクチルメルカプタン、ノニルメルカプタン、デシルメルカプタン、ドデシルメルカプタンおよびセチルメルカプタン等のメルカプタン、モノチオエチレングリコールおよび $\alpha$ -モノチオグリセリン等の水酸基置換メルカプタン類、メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、チオ乳酸およびチオリンゴ酸等のメルカプトカルボン酸等が挙げられる。

【0064】⑥溶媒

本発明においては、光重合性化合物が液体状のオリゴマーであるので、その硬化型樹脂組成物を容易に無溶剤型とすることができることも本発明が発揮する有益な効果の一つであるが、実際の使用に際しては、硬化型樹脂組成物の粘度をさらに下げるために、水や有機溶剤を適宜

配合して実施に供することも可能である。有機溶剤としては、メタノール、エタノール、ブタノールおよびイソプロピルアルコール等のアルコール、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブおよびエチルセロソルブ等のセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートおよびブチルセロソルブアセテートのセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、並びにキシレン等が挙げられる。

【0065】⑦その他の材料

上記以外の配合材料として、硬化時のひずみの緩和を目的として、分子量が1000~100000のポリマーや、硬化性成分に不溶な粒子状の充填剤を添加することも可能である。また、着色顔料、非反応性樹脂等、従来より、紫外線硬化型樹脂組成物に実用上配合されている各種の材料を任意に配合することができる。

【0066】以上(1)~(4)において硬化型樹脂組成物の構成成分について説明したが、本発明においては光重合性化合物として化学式1に表す化合物を主成分として使用するの、多官能モノマーや重合開始剤等を配合してなる硬化型樹脂組成物を、粘度が低い流動性に優れた組成物に容易に調製することができる。そのため、硬化型樹脂組成物を、無溶剤型のものにすることができ、被塗布材料の隅々にまで十分に充填することができる。

【0067】硬化型樹脂組成物を塗布する方法としては、ロールコート法、スプレーコート法、フローコート法、ディップコート法、マイクログラビア法等の通常の塗布方法を用いることができる。硬化型樹脂組成物を室温以上の温度(例えば、40℃)に加温することによって、その組成物の粘度をさらに低下させることができ、微小凹部への充填性をより向上させることも可能である。こうした硬化型樹脂組成物は、通常の方法により、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等で紫外線を照射して硬化させることができる。

【0068】本発明の硬化型樹脂組成物をシャドウマスク製造プロセスのバックコート工程に適用すると、バックコート膜を強固且つムラなく形成することができるので、シャドウマスク製造プロセス中の搬送や取り扱いによってもバックコート膜にクラックや剥離が生じにくいという利点があると共に、精度よくエッチング処理することができ、高精度且つ高品質なシャドウマスクを製造できる。また、シャドウマスクの金属薄板の補強材としての役割を担うこともできる。

(5) シャドウマスクの製造方法

図1は、本発明のシャドウマスクの製造方法の一例を示す工程図である。

【0069】シャドウマスク1は、予めアルカリ脱脂や水洗が行われたアンパー材(Fe-36質量%Ni合金)等の金属薄板2を基材として使用し、最初に、その金属薄板2の両面に感光性樹脂塗膜を形成する(感光性

樹脂塗膜の形成工程)。感光性樹脂塗膜は、金属薄板 2 上に所定の厚さで塗布・乾燥されて形成される。感光性樹脂としては、通常、カゼインや変性 PVA (ポリビニルアルコール) と重クロム酸塩とからなる樹脂組成物等が用いられ、その塗布方法としては、ディッピング法やキスコータ法等が用いられる。

【0070】次に、感光性樹脂塗膜 3 を所定のパターンに写真焼付する(写真焼付工程)。写真焼付は、金属薄板 2 の両面に形成された感光性樹脂塗膜 3 に、シャドウマスクの電子銃側の小孔に対応するパターンが形成されたフォトマスクと、シャドウマスクの蛍光面側の大孔に対応するパターンが形成されたフォトマスクとからなる一対のフォトマスクを密着し、紫外線等を照射し、その照射によって各フォトマスクのパターン通りに硬化させて行われる。

【0071】次に、感光性樹脂塗膜 3 の非感光部を除去する(非感光部の除去工程)。紫外線が照射されない非感光部は、所定の現像液によって現像処理し、容易に除去することができる。その後、乾燥、硬膜処理(ベーキング)を行なって、図 1 (a) に示すように、上述した一対のフォトマスクのパターンに対応するレジストパターンが形成される。

【0072】次に、塩化第二鉄水溶液等の酸性エッチング溶液によって一次エッチングを行う(一次エッチング工程)。一次エッチング工程は、図 1 (b) に示すように、金属薄板 2 の表裏両面に互いに貫通しない微小凹部 6、7 を形成する工程であり、(i) 小孔側と大孔側の両側から同時にエッチングする方法、(ii) 先ず、一方の表面にエッチング抵抗材や保護フィルム等を設けて他方の表面をエッチングし、次いで、エッチングした面にエッチング抵抗材や保護フィルム等を設けてもう一方の面をエッチングする方法、等によって行うことができる。エッチング液としては、塩化第二鉄水溶液に代表されるような酸性のエッチング溶液が用いられる。エッチング後は、通常、アルカリ中和処理、水洗によって洗浄される。

【0073】次に、一方の微小凹部 6 にバックコート膜 8 を形成する(バックコート工程)。バックコート工程は、図 1 (c) に示すように、一方の微小凹部 6 を充填するバックコート膜 8 を形成することによって、最終的に製造されるシャドウマスク 1 の孔をムラなく且つ精度良く形成するために行われる。通常、図 1 (c) に示すように、小孔側の微小凹部 6 に、上述した本発明の硬化型樹脂組成物を塗布し、その隅々まで十分に充填し、その後紫外線を照射して硬化させ、バックコート膜 8 を形成する。

【0074】次に、バックコート膜 8 が形成されていない側の微小凹部 7 を再びエッチングする(二次エッチング工程)。二次エッチングは、図 1 (d) に示すように、バックコート膜 8 が形成されていない大孔側の微小

凹部 7 を、第一エッチングと同じ塩化第二鉄水溶液からなるエッチング液でエッチングすることによって拡大し、バックコート膜 8 が形成された小孔側の微小凹部 6 に貫通(連通)させる工程である。エッチング後は、第一エッチングの場合と同様に、アルカリ中和処理、水洗によって洗浄される。

【0075】最後に、バックコート膜 8 と感光性樹脂塗膜 3 とを溶解除去する(溶解除去工程)。溶解除去には水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液が用いられ、図 1 (e) に示すように、溶解除去によって所定の孔を有するシャドウマスク 1 が製造される。製造されたシャドウマスク 1 は、開孔径(小孔と大孔との連通部分の開孔径)を、一次エッチング時の小孔側のエッチング量の調整によって制御できるので、高精細且つ高品質となる。

【0076】本発明のシャドウマスクの製造方法の特徴は、バックコート工程中の硬化型樹脂組成物の塗布工程において、上述した本発明の硬化型樹脂組成物、すなわち、上述の化学式 1 で表される光重合性化合物と多官能モノマーと重合開始剤とを少なくとも含有する硬化型樹脂組成物を用いたことにある。本発明においては、この硬化型樹脂組成物を構成する成分が、少なくとも 100℃以下の酸性高温水溶液中でその成分中のエステル結合が加水分解し難い性質を有すること、および/または、100℃以下の酸性高温水溶液中でその成分中のエステル結合が加水分解した場合であっても加水分解後の成分が異物として析出し難い性質を有するものであること、を特徴とする。従って、この硬化型樹脂組成物を用いてバックコート膜 8 を形成すると、その後の二次エッチング工程において、エッチング液の温度を 70~100℃、好ましくは 80~100℃の酸性高温としても、被エッチング部である微小凹部 7 に、従来のような異物の析出や付着が起こらない。そのため、従来よりもエッチング温度を高くしてエッチング速度を上げることができるので、二次エッチングの工程効率とシャドウマスクの製造効率を向上させることができる。異物の析出や付着が起こらない原因は、硬化型樹脂組成物において既に説明したとおりである。

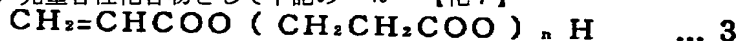
【0077】得られたバックコート膜は、硬化型樹脂組成物に含有させる多官能モノマーを任意に選定することによって、3 次元網目構造で形成される。こうした構造を有するバックコート膜は高い強度で均一に形成されるので、搬送等の作業によっても剥離や亀裂等が発生することがなく、その後の二次エッチング工程を安定して行って品質の安定したシャドウマスクを製造することができる。さらに、シャドウマスクの補強材としての役割を果たすこともできる。また、強化されたバックコート膜は、乾燥膜厚で 1~60 μm 好ましくは 10~25 μm という薄い厚さで形成しても、十分にバックコート膜としての機能およびシャドウマスクの補強材としての機能

を発揮できる。バックコート膜を薄くすることは、組成物を構成する材料コストの低減に有利であると共に、その後のアルカリ水溶液による溶解除去を短時間で行うことができるので極めて有効である。

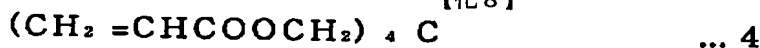
【0078】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、特に断りのない限り、以下において「%」は質量%を意味し、「部」は質量部を意味する。

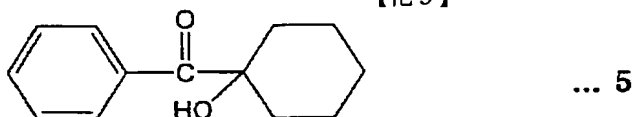
【0079】（実施例1）光重合性化合物として下記の



【0081】



【0082】



【0083】（比較例1）光重合性化合物として下記化学式2で表されるビスコート#2100（商品名、大阪有機化学株式会社製）65部、多官能モノマーとして下記化学式6で表されるM-315（商品名、新中村化学株式会社製）30部、重合開始剤として実施例1と同じ上記化学式5で表されるIrgacure184（商品

化学式3で表されるアロニックスM-5600（商品名、 $n=1.4$ （平均値）、東亜合成株式会社製）60部、多官能モノマーとして下記の化学式4で表されるアロニックスM-450（商品名、東亜合成株式会社製）35部、重合開始剤として下記の化学式5に表されるIrgacure184（商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）5部、を溶解・混合し、実施例1の硬化型樹脂組成物を調製した。

【0080】

【化7】

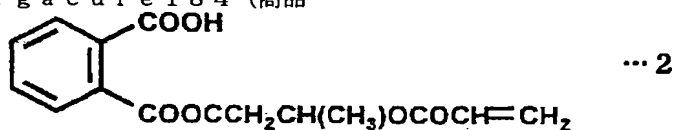
【化8】

【化9】

名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）5部、を溶解・混合し、比較例1の硬化型樹脂組成物を調製した。

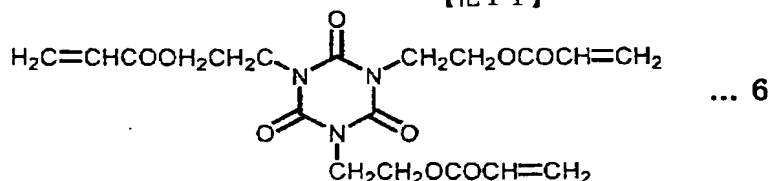
【0084】

【化10】



【0085】

【化11】



【0086】（90℃エッチング析出性試験）実施例1および比較例1の各硬化型樹脂組成物を、硬化後の膜厚が30μmになるようにアンバー合金薄板上に塗布した。その塗膜に対して、240Wの高圧水銀ランプを用いて1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、塗膜表面のタックがないことをもって塗膜の硬化を確認し、照射を終了した。

【0087】得られた硬化膜から50g採取し、45°Be（ボーメ）のFeCl<sub>2</sub>水溶液：500gと、HCl（36%）：2.8gとからなるエッチング液に投入し、エアバブリングしながら90℃、4時間加熱還流処理を行った。処理後の硬化膜をろ過により取り除き、そのろ液を室温で15時間放置した。放置後のろ液を1μmフィルターでろ過し、析出物の有無を観察し、析出物が得られた場合にはその析出物を乾燥して質量を測定

した。90℃エッチング析出性試験の評価基準としては、◎：析出無し、×：析出あり、とし、実測値と共にその結果を表1に示した。

【0088】（アルカリ溶解・剥離性試験）アンバー合金薄板上にカゼインレジスト系感光性樹脂塗膜を形成し、その後写真焼付工程、非感光部の除去工程を経てネガパターンを形成した。次いで、一次エッチング工程により微小凹部を多数有する試験用薄板を作製した。その試験用薄板の片面に、実施例1および比較例1の各硬化型樹脂組成物を塗布し、その後紫外線照射によって硬化させ、バックコート膜を形成した。

【0089】各硬化型樹脂組成物からなるバックコート膜が形成された試験試料を、90℃の20%水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、バックコート膜が試験用薄板から完全に剥がれる時間を測定した。アルカリ溶解・剥

離性試験の評価基準としては、◎：1分未満、○：1分以上～2分未満、△：2分以上～3分未満、×：3分以上、とし、実測値と共にその結果を表1に示した。

【0090】（粘度測定）JIS K7117に準拠したビスメトロン粘度計（VDA-L SB型粘度計、芝浦システム株式会社製）を用いて各硬化型樹脂組成物の粘度を測定した。測定に際しては、硬化型樹脂組成物を

	90℃エッチング 析出性試験結果		アルカリ溶解・ 剥離性試験結果		粘度 (cps)	
	評価	析出量	評価	時間	24℃	40℃
実施例 1	◎	0mg	○	75秒	230.5	80.5
比較例 1	×	346mg	×	240秒	—	—

【0092】析出性試験結果については、実施例1の硬化型樹脂組成物を用いた場合は析出物が認められなかったが、比較例1の硬化型樹脂組成物を用いた場合は346mgの析出物が認められた。

【0093】アルカリ溶解・剥離性については、実施例1の硬化型樹脂組成物を用いた場合は短時間で剥離したが、比較例1の硬化型樹脂組成物を用いた場合は長時間を要した。

#### 【0094】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物によれば、この紫外線硬化型樹脂組成物からなる硬化膜は、酸性高温水溶液中に曝されてもその構成成分中のエステル結合が加水分解し難いので、加水分解した成分が溶出し難く、たとえ僅かに溶出した場合であっても異物として析出することがない。さらに、この紫外線硬化型樹脂組成物の主成分である光重合性化合物は、粘度が低く、無溶剤型の低粘度の樹脂組成物とすることが容易にできると共に、充填すべき部位の隅々にまで十分に塗布することができるという優れた効果を有している。

【0095】本発明のシャドウマスクの製造方法によれ

びーカーに入れ、そこにSB1号のスピンダルを浸漬させて、 $12\text{min}^{-1}$ の回転数で回転させ、その摩擦によって粘度を測定した。加熱時（40℃）は、ウオーターバスを用いた。

【0091】（結果）

【表1】

ば、こうした組成物をバックコート膜形成用の樹脂組成物として適用することにより、シャドウマスク製造プロセスの酸エッチング工程において、エッチング液の温度を上げてエッチング速度を高くすることができる。その結果、精度のよいエッチングと高品質なシャドウマスクの製造を効率的に行うことができる。さらに、高強度のバックコート膜を形成できるので、搬送等の作業によっても剥離や亀裂等が発生することがなく、その後の二次エッチング工程の安定化とシャドウマスクの品質安定化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

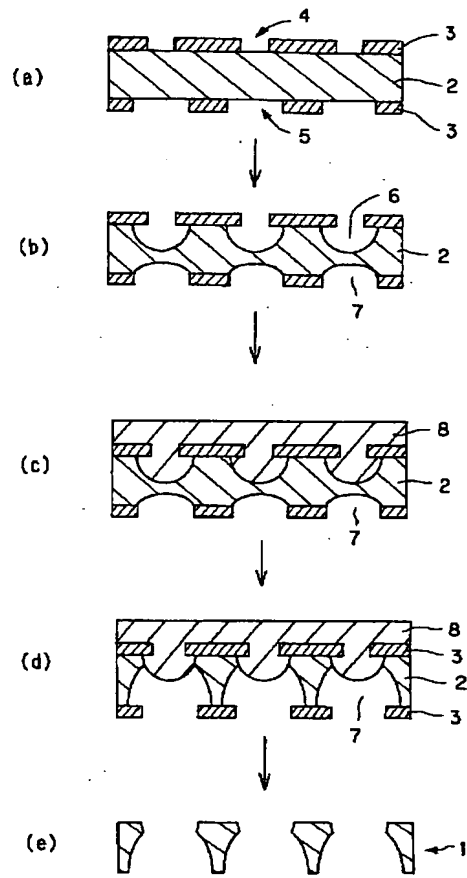
【図1】本発明のシャドウマスクの製造方法の一例を示す工程図である。

【符号の説明】

- 1 シャドウマスク
- 2 金属薄板
- 3 感光性樹脂塗膜
- 4 小孔側
- 5 大孔側
- 6、7 微小凹部
- 8 バックコート膜



【図1】



## フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA03 AA09 AB14 AB17 AC01  
AD01 BC34 BC42 BC63 BC83  
BC85 BJ00 BJ06 CA00 FA39  
FA40  
2H096 AA27 AA30 BA05 EA02 HA18  
HA30  
4J011 AA05 QA03 QA06 QA07 QA08  
QA12 QA13 QA15 QA22 QA23  
QA24 QA27 QA34 QA39 QA42  
QB03 QB13 QB14 QB16 QB20  
QB22 SA05 SA06 SA22 SA23  
SA24 SA26 SA32 SA34 SA54  
SA64 SA84 UA01 VA01 WA01  
4J027 AA02 AB06 AB15 AB16 AB17  
AB18 AB19 AB23 AB24 AB25  
AB26 AC03 AC04 AC06 AE02  
AE03 AE07 BA07 BA08 BA10  
BA13 BA14 BA15 BA19 BA21  
BA23 BA25 BA26 BA27 BA28  
BA29 CA31 CA32 CB10 CC05  
CD10  
4J100 AL08P AL62Q AL63Q AL66Q  
AL67Q BA02Q BA08Q BA11Q  
BA15P BA16P BA21Q BC02Q  
BC75Q CA04 JA37 JA38